



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類7 H01L 21/208, C01B 33/02</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/59015</p> <p>(43) 国際公開日 2000年10月5日 (05.10.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01988</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月29日 (29.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/90312 1999年3月30日 (30.03.99)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163-0811 東京都新宿区西新宿2丁目4番1号 Tokyo, (JP) ジェイエスアール株式会社(JSR CORPORATION)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 下田達也(SHIMODA, Tatsuya)[JP/JP] 宮下 梧(MIYASHITA, Satoru)[JP/JP] 関 俊一(SEKI, Shunichi)[JP/JP] 古沢昌宏(FURUSAWA, Masahiro)[JP/JP] 湯田坂一夫(YUDASAKA, Ichio)[JP/JP] 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>	<p>JP</p> <p>竹内安正(TAKEUCHI, Yasumasa)[JP/JP] 松木安生(MATSUKI, Yasuo)[JP/JP] 〒104-0045 東京都中央区築地2丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo, (JP)</p> <p>(74) 代理人 鈴木喜三郎, 外(SUZUKI, Kisaburo et al.) 〒392-8502 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社 知的財産部内 Nagano, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54)Title: METHOD FOR FORMING SILICON FILM</p> <p>(54)発明の名称 シリコン膜の形成方法</p> <p>(57) Abstract A method for forming a silicon film which comprises applying a solution containing a cyclic silane compound free of carbon and/or a silane compound modified with boron or phosphorus on a substrate to form a film of a silicon precursor, and then subjecting the film to a treatment by heat and/or light, to convert the silicon precursor to a semi-conductive silicon. The method can be used for providing a silicon film having good properties as an electronic material with a low cost and with ease and simplicity, since it does not comprise a vacuum process which is involved in the DVD method and the like.</p>		

(57)要約

炭素を含まない環系のシラン化合物及び／又はホウソもしくはリンで変性されたシラン化合物を含有する溶液を基板上に塗布し、シリコン前駆体膜を形成した後、熱及び／又は光処理により半導体シリコンに変換する。こうして、CVD法等の真空プロセスとは異なり、低コストで簡便に電子材料としての良好な特性を有するシリコン膜を得ることができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ		共和国	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

シリコン膜の形成方法

技術分野

本発明は、LSI、薄膜トランジスタ、及び感光体用途でのシリコン膜の形成法に関する。

背景技術

従来、アモルファスシリコン膜やポリシリコン膜の形成方法としては、モノシランガスやジシランガスの熱CVD (Chemical Vapor Deposition) 法やプラズマCVD、光CVD等が利用されており、一般的にはポリシリコンは熱CVD (J. Vac. Sci. Technology., 14巻1082頁 (1977年) 参照) で、またアモルファスシリコンはプラズマCVD (Solid State Com., 17巻1193頁 (1975年) 参照) が広く用いられており、薄膜トランジスターを有する液晶表示素子、太陽電池などの製造に利用されている。

しかしこれらのCVD法によるシリコン膜の形成においては、プロセス面では以下の点で更なる改良が待たれていた。①気相反応を用いるため気相でシリコンの粒子が発生するため装置の汚染や異物の発生による生産歩留まりが低い。②原料がガス状であるため、表面に凹凸のある基板上には均一膜厚のものが得られにくい。③膜の形成速度が遅いため生産性が低い。④プラズマCVD法においては複雑で高価な高周波発生装置や真空装置などが必要である。

また、材料面では毒性、反応性の高いガス状の水素化ケイ素を用いるため取り扱いに難点があるのみでなく、ガス状であるため密閉状の真空装置が必要である。一般にこれらの装置は大掛かりなもので装置自体が高価であるのみでなく、真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため製品のコスト高に繋がっている。

近年、これに対して真空系を使わずに液体状の水素化ケイ素を塗布する方法が

提案されている。特開平 1-29661 号公報にはガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されている。しかし、原料の水素化ケイ素を気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難であるという問題があった。

また、特開平 7-267621 号公報には、低分子量の液体状の水素化ケイ素を基板に塗布する方法が開示されているが、この方法は系が不安定なために取る扱いに難点があるとともに、液体状であるため、大面積基板に应用する場合に均一膜厚を得るのが困難である。

一方、固体状の水素化ケイ素ポリマーの例が英国特許 GB-2077710A に報告されているが、溶媒に不溶なためコーティングによる膜を形成することができない。

更に、太陽電池の製造を目的として特開平 9-237927 号公報にはポリシランの溶液を基板上に塗布した後、熱分解してシリコン膜を遊離させる方法が開示されている。しかし、炭素を含有するケイ素化合物では、熱分解或いは紫外線照射による光分解では炭素が不純物として多量に残ってしまうため電気特性の優れたアモルファス或いは多結晶シリコン膜を得ることが困難である。

上記シリコン半導体膜は通常、周期律表の第 3 族元素や第 5 族元素でドーピングし、p 型または n 型の半導体として使用される。これらのドーピングは通常、シリコン膜を形成した後、熱拡散やイオン注入法により行われる。これらのドーピングは真空中で行われるため、プロセスコントロールが複雑で、特に大型基板上に均一のドーピングされたシリコン膜を形成するのは困難であった。

これに対し既記述特開平 9-237927 号公報には p 型、n 型の導電型を与えるアルキル化合物をポリシラン溶液に添加し塗布する方法或いはドーパント源を含有する雰囲気中でポリシラン溶液を塗布した膜を熱分解する方法が開示されている。しかし、前者ではポリシランとドーパント含有アルキル化合物の溶解性の違いから均一にドーピングされた膜が得られなかったり、炭素を含有しているため上述したように最終的に形成された膜に多量の炭素が不純物として残ってしまう。また、後者ではドーピング量の制御が困難である。

発明の開示

本発明の目的は、CVD法等における一定温度に加熱保持された基板上への気相からの堆積方法を用いるが、特定のケイ素化合物を含有する溶液を基板上に塗布した後、加熱などにより溶媒を除去しケイ素化合物の塗布膜を形成し該膜内で分解反応させ、或いは更にレーザー照射することにより基板上に電子材料としての特性を有する所望のシリコン膜を形成する全く新しい方法を提供することにある。また、特に大面積の基板にホウ素もしくはリンでドーピングされたシリコン膜を形成するデバイスの製造において、コーティング法によりシリコン膜前駆体として変性ケイ素化合物からなる膜を形成した後、該シリコン前駆体膜を不活性雰囲気中で熱および／または光処理により半導体のシリコンに変換するとともにドーピングも同時に行うことができるシリコン膜形成方法を提供することを目的とする。

本発明によれば、第一のシリコン膜形成方法として、一般式 Si_nX_m (ここで、 n は5以上の整数を表し m は n または $2n-2$ または $2n$ の整数を表し、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す) で表される環系を有するケイ素化合物を含有する溶液を基板上に塗布することを特徴とするシリコン膜の形成方法が提供される。

かかる方法において、好ましくは、上記の溶液の塗布後、溶媒を除去する工程と該塗布膜内で熱分解および／または光分解し、或いは更にレーザー照射工程を経ることで最終的にシリコン膜を得ることができる。

また、本発明によれば、第二のシリコン膜の製造方法として、一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}$ 。(ここで、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、 Y はホウ素原子またはリン原子を表し、 a は3以上の整数を表し、 b は a 以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、 c は1以上で a 以下の整数を表す) で表される変性ケイ素化合物あるいはケイ素化合物と変性ケイ素化合物との混合物を含有する溶液を基板上に塗布することを特徴とするシリコン膜の形成方法が提供される。

かかる方法において、好ましくは、上記の溶液の塗布後、溶媒を除去する工程と該塗布膜内で熱分解および／または光分解し、或いは更にレーザー照射工程を経て最終的にホウ素やリンで変性されたシリコン膜を得ることができる。

以上の方法により、電子材料としての優れた特性を有するシリコン膜を得ることができる。

発明を実施するための最良の形態

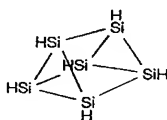
以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の第一のシリコン膜形成方法において用いられるケイ素化合物は、一般式 Si_nX_m (ここで、 n は 5 以上の整数を表し m は n または $2n-2$ または $2n$ の整数を表し、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す) で表される環系を有するケイ素化合物である。

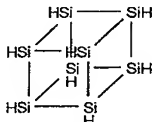
特に、上記一般式 Si_nX_m のケイ素化合物として、 n が 5 以上 20 以下であるものが好ましく、 n が 5 又は 6 であるものがより好ましい。 n が 5 より小さい場合、ケイ素化合物自体が環構造による歪みにより不安定となるため取り扱いが難しくなり、また n が 20 より大きい場合、ケイ素化合物の凝集力に起因して溶液中での溶解性が低下し、実際に使用可能な溶媒の選択性が狭くなる。

上記一般式のケイ素化合物の具体例としては、1 個の環系を有するものとしてシクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロヘキサシラン、シクロヘプタシランが、具体的には 2 個の環系を有するものとして 1、1'-ビスシクロブタシラン、1、1'-ビスシクロペンタシラン、1、1'-ビスシクロヘキサシラン、1、1'-ビスシクロヘプタシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1、1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシラン、1、1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1、1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ [2、2] ペンタシラン、スピロ [3、3] ヘプタシラン、スピロ [4、4] ノナシラン、スピロ [4、5] デカシラン、スピロ [4、6] ウンデカシラン、スピロ [5、5] ウンデカシラン、スピロ [5、6] ドデカシラン、スピロ [6、6] トリデカシランが挙げられる。

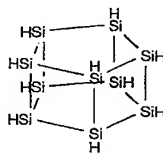
また、多環系のものとして下記式の化合物 1 ～化合物 5 の水素化ケイ素化合物を挙げることができる。



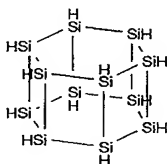
化合物 1



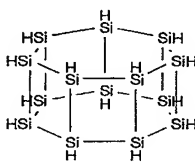
化合物 2



化合物 3



化合物 4



化合物 5

また、これらの水素化ケイ素化合物の他にこれらの骨格の水素原子を部分的に SiH_3 基やハロゲン原子に置換したケイ素化合物を挙げることができる。これらは2種以上を混合して使用することもできる。これらの内、溶媒への溶解性の点で1、1'-ビスシクロペンタシラン、1、1'-ビスシクロヘキサシラン、スピロ[4、4]ノナシラン、スピロ[4、5]デカシラン、スピロ[5、5]ウンデカシラン、スピロ[5、6]ドデカシランおよびこれらの骨格に SiH_3 基を有するケイ素化合物が特に好ましい。

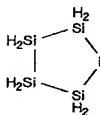
本発明の第一の方法では、上記一般式 Si_nX_m で表される環系を有するケイ素化合物を必須成分とする溶液を用いるが、当該溶液に、 n -ペンタシラン、 n -ヘキサシラン、 n -ヘプタシランなどのケイ素化合物が含まれていてもよい。

本発明の第二のシリコン膜形成方法において用いられる溶液には必須成分として、前述の一般式 $\text{Si}_a\text{X}_b\text{Y}$ 。(ここで、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、 Y はホウ素原子またはリン原子を表し、 a は3以上の整数を表

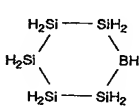
し、 b は a 以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表し、 c は1以上で a 以下の整数を表す)で表わされる変性シラン化合物が含有される。式中の X は水素原子またはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子などのハロゲン原子であり、式中の Y はホウ素原子またはリン原子を表す。変性シラン化合物を不活性ガス雰囲気中もしくは還元性ガス雰囲気中で熱分解、光分解、或いは更にレーザー照射したときにホウ素原子またはリン原子で変性されたシリコンに変換されるものである。また、式中の a 、 b および c は、次の関係が成り立つものであり、 a は3以上の整数を表し、 b は a 以上で $2a + c + 2$ 以下の整数を表し、 c は1以上で a 以下の整数を表す。 a が3より小さい場合には変性シラン化合物がガス状もしくは液体状のため塗布法により良好な変性シラン膜を形成しにくい。

特に、上記一般式 $Si_nX_bY_c$ のケイ素化合物として、 $a + c$ が5以上20以下であるものが好ましく、 $a + c$ が5又は6であるものがより好ましい。 n が5より小さい場合、ケイ素化合物自体が環構造による歪みにより不安定となるため取り扱いが難しくなり、また $a + c$ が20より大きい場合、ケイ素化合物の凝集力に起因して溶液中での溶解性が低下し、実際に使用可能な溶媒の選択性が狭くなる。

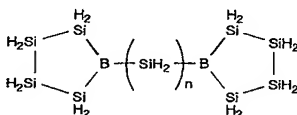
上記一般式 $Si_nX_bY_c$ の具体例としては、下記式の化合物6～化合物27の変性シラン化合物を挙げることができる。



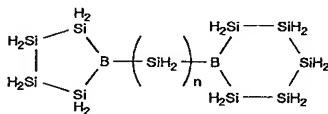
化合物 6



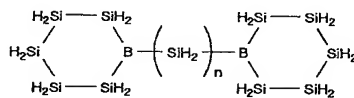
化合物 7



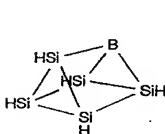
化合物 8



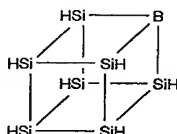
化合物 9



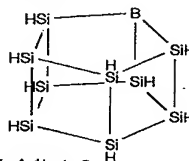
化合物 10



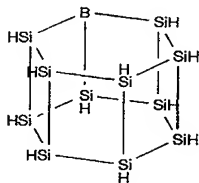
化合物 11



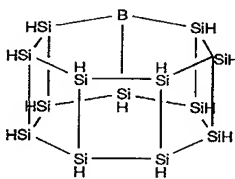
化合物 12



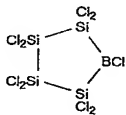
化合物 13



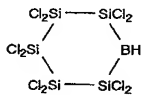
化合物 14



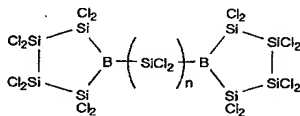
化合物 15



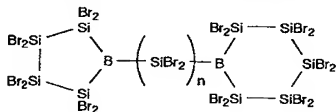
化合物 1 6



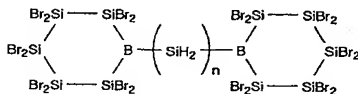
化合物 1 7



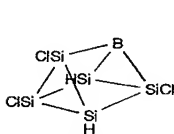
化合物 1 8



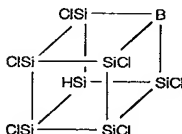
化合物 1 9



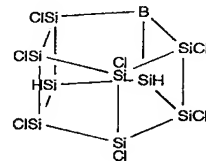
化合物 2 0



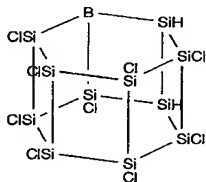
化合物 2 1



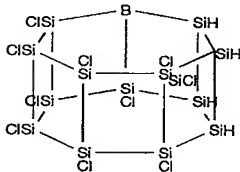
化合物 2 2



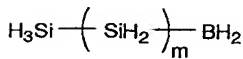
化合物 2 3



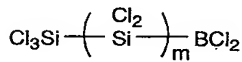
化合物 2 4



化合物 2 5



化合物 2 6



化合物 2 7

ここで、化合物 8、9、10、18、19 および 20 中の n は 0 以上の整数を表し、化合物 26 および 27 中の m は 2 以上の整数を表す。なお、これらの式ではホウ素による変性シラン化合物のみを挙げたが、リンによる変性シラン化合物としてもホウ素による変性シラン化合物と同様の骨格を有する変性シラン化合物を挙げることができる。

本発明では、上述の変性シラン化合物を溶液中のケイ素化合物として単独で使用するもよいし、変性されていない前記シラン化合物と混合して使用することができる。変性シラン化合物と変性されていないシラン化合物との混合割合は、変性シラン化合物のホウ素あるいはリンの変性元素の含有率により異なるが、ケイ素原子に対して変性元素が 1 p p b ~ 25 % 程度である。

本発明の方法では、上記一般式 Si_nX_m のケイ素化合物および／または上記一般式 $Si_aX_bY_c$ の変性ケイ素化合物を溶媒に溶解した溶液を基板に塗布する。本発明で、上記溶液に使用する溶媒は通常、室温での蒸気圧が 0.001 ~ 200 mmHg のものを用いる。蒸気圧が 200 mmHg より高い場合には、コーティングで塗膜を形成する場合に溶媒が先に蒸発してしまい良好な塗膜を形成することが困難となることがある。一方、蒸気圧が 0.001 mmHg より低い溶媒の場合、乾燥が遅くなりケイ素化合物のコーティング膜中に溶媒が残留し易くなり、後工程の熱および／または光処理後にも良質のシリコンおよび変性シリコン膜が得られ難いことがある。

本発明で使用する溶媒としては、ケイ素化合物を溶解し溶媒と反応しないものであれば特に限定されないが、具体例として、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒の他、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1,2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、 p -ジオキサンなどのエーテル系溶、さらにプロピレン

カーボネート、 γ -ブチロラクトン、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシド、クロロホルムなどの極性溶媒を挙げることができる。これらのうち、ケイ素化合物及び変性ケイ素化合物との溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、さらに好ましい溶媒としては炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。特に炭化水素系溶媒は、ケイ素化合物の溶解性を向上させ、後述する熱処理や光処理時のケイ素化合物の残留を抑制する観点で好適である。

本発明は、シリコン膜の形成において、一般に行われているCVD法のようにガスを供給するのではなく、上述したようなケイ素化合物を溶解した溶液を基板に塗布した後、溶媒を乾燥させケイ素化合物の膜を形成し、該ケイ素化合物の膜を熱分解および／または光分解して金属シリコン膜に変換する、或いは熱分解および／または光分解後、さらにレーザー処理により多結晶シリコン膜に変換するものである。また特に変性ケイ素化合物を用いた場合には、ホウ素原子またはリン原子により変性されたシリコン膜を真空系でイオン注入することなく、p型あるいはn型のシリコン膜を形成することができる。

ケイ素化合物を含有する溶液の塗布の方法としてはスピンコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スプレー法、インクジェット法等の方法を用いることができる。塗布は一般には室温以上の温度で行われる。室温以下の温度ではケイ素化合物の溶解性が低下し一部析出する場合がある。また塗布する場合の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。さらに必要に応じて水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。スピンコート法を用いる場合のスピナーの回転数は形成する薄膜の厚み、塗布溶液組成により決まるが一般には100～5000rpm、好ましくは300～3000rpmが用いられる。塗布した後は溶媒を除去するために加熱処理を行う。加熱する温度は使用する溶媒の種類、沸点（蒸気圧）により異なるが通常100℃～200℃である。雰囲気は上記塗布工程と同じ窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。

本発明では、上記ケイ素化合物を熱及び／又は光処理によってシリコン膜に変

換する。本発明において得られるシリコン膜はアモルファス状あるいは多結晶状であるが、熱処理の場合には一般に到達温度が約 550℃以下の温度ではアモルファス状、それ以上の温度では多結晶状のシリコン膜が得られる。アモルファス状のシリコン膜を得たい場合は、好ましくは 300℃～550℃、より好ましくは 350℃～500℃で熱処理がなされる。到達温度が 300℃未満の場合は、ケイ素化合物の熱分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン膜を形成できない場合がある。上記熱処理を行う場合の雰囲気は窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくは水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。多結晶状のシリコン膜を得たい場合は、上記で得られたアモルファス状シリコン膜にレーザーを照射して多結晶シリコン膜に変換することができる。上記レーザーを照射する場合の雰囲気は窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくはこれらの不活性ガスに水素などの還元性ガスを混入したものや酸素を含まない雰囲気とすることが好ましい。

一方、光処理については、ケイ素化合物溶液の塗膜に対し、その溶媒除去する前及び／又は溶媒除去後に、不活性ガス雰囲気中で行うことができる。溶媒に可溶なケイ素化合物は当該光処理による反応により溶媒不溶性の強靱な塗膜に変化するだけでなく、光処理後、又はそれと同時に熱処理を行うことにより光学的電気特性に優れたシリコン膜に変換される。

本発明において、ケイ素化合物をシリコン膜に変換する際の光処理に使用する光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザーなどを光源として使用することができる。これらの光源は一般には、10～5000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1000Wで十分である。これらの光源の波長はケイ素化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが通常170nm～600nmであり、特に吸収効率の点から170nm～380nmが特に好ましい。また多結晶シリコン膜への変換効率の点でレーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理時の温度は通常室温～500℃であり、得られるシリコン膜の半導体特

性に応じて適宜選ぶことができる。

本発明の上記ケイ素化合物溶液の濃度は1～80重量%程度であり、所望のシリコン膜厚に応じて調製することができる。80%を超えると析出しやすく均一な塗布膜が得られない。

これらの溶液は目的の機能を損なわない範囲で必要に応じてフッ素系、シリコン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。このノニオン系表面張力調節材は、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止に役立つものである。

かかる非イオン性界面活性剤としては、フッ化アルキル基もしくはパーフルオロアルキル基を有するフッ素系界面活性剤、又はオキシアルキル基を有するポリエーテルアルキル系界面活性剤を挙げることができる。前記フッ素系界面活性剤としては、 $C_9F_{19}CONHC_{12}H_{25}$ 、 $C_8F_{17}SO_2NH-(C_2H_4O)_6$ 、 H 、 $C_9F_{17}O$ （プルロニックL-35） C_9F_{17} 、 $C_9F_{17}O$ （プルロニックP-84） C_9F_{17} 、 C_9F_7O （テトロニック-704） $(C_9F_{17})_2$ などを挙げることができる。（ここで、プルロニックL-35：旭電化工業（株）製、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量1,900；プルロニックP-84：旭電化工業（株）製、ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体、平均分子量4,200；テトロニック-704：旭電化工業（株）製、N,N,N',N'-テトラキス（ポリオキシプロピレンーポリオキシエチレンブロック共重合体）、平均分子量5,000）などを挙げることができる。

これらのフッ素系界面活性剤の具体例としては、エフトップEF301、同EF303、同EF352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、同F173（大日本インキ（株）製）、アサヒガードAG710（旭硝子（株）製）、フロラードFC-170C、同FC430、同FC431（住友スリーエム（株）製）、サーフロンS-382、同SC101、同SC102、同SC103、同SC104、同SC105、同SC106（旭硝子（株）製）、BM-1000、同1100（B.M-Chemie社製）、Schsego-Flu

or (Schwegmann社製)などを挙げることができる。

又ポリエーテルアルキル系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアリルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロックポリマーなどを挙げることができる。

これらのポリエーテルアルキル系界面活性剤の具体例としては、エマルゲン105、同430、同810、同920、レオドールSP-40S、同TW-L120、エマノール3199、同4110、エキセルP-40S、ブリッジ30、同52、同72、同92、アラッセル20、エマゾール320、ツィーン20、同60、マージ45（いずれも（株）花王製）、ノニボール55（三洋化成（株）製）などを挙げることができる。上記以外の非イオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリアルキレンオキサイドブロック共重合体などがあり、具体的にはケミスタット2500（三洋化成工業（株）製）、SN-EX9228（サンノブコ（株）製）、ノナール530（東邦化学工業（株）製）などを挙げることができる。この非イオン性界面活性剤の使用量は、(a) + (b)成分100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、特に好ましくは0.1～5重量部である。0.01重量部未満では非イオン性界面活性剤の効果を発揮できず、一方、10重量部を超えると得られる組成物が発泡し易くなると共に、熱変色を起こす場合があり好ましくない。

かくして調製したケイ素化合物溶液の粘度は通常1～100mPa・sの範囲のものであり塗布装置や目的の塗布膜厚に応じて適宜選択することができる。100mPa・sを超えると均一な塗布膜を得ることが困難になる。

使用する基板については特に限定されないが、通常の石英、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラスの他、ITOなどの透明電極、金、銀、銅、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステンなどの金属基板、さらにこれらの金属を表面に有するガラス、プラスチック基板などを使用することができる。

以下に、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(実施例 1)

1、1'-ビス(シクロヘキサシラン) 2 g をトルエン 10 g に溶かし塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。この溶液をアルゴン雰囲気下で石英基板上にスピンコートし 150°C で乾燥した後、アルゴン中で 450°C で熱分解を行ったところ、膜厚 65 nm の金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、 100% アモルファス状態であった。このアモルファス状のシリコン膜を水素 3% 含有アルゴン中でさらに 800°C まで加熱したところ、 520 cm^{-1} にシャープなピークが観察され、解析した結果、結晶化率が 50% の多結晶シリコン膜であった。

(実施例 2)

実施例 1 で使用した溶媒のトルエンをテトラヒドロナフタレン 10 g に替えたは実施例 1 と同様にして、膜厚 65 nm の金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、 100% アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜にアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 $320 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率 70% の多結晶シリコンであった。

(実施例 3)

1、1'-ビス(シクロペンタシラン) 3 g をトルエン 3 g、キシレン 3 g、テトラヒドロナフタレン 3 g の混合溶媒に溶かし塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は $15 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。この溶液をアルゴン雰囲気下で石英基板上にスピンコートし 200°C で乾燥した後、水素 3% 含有アルゴン雰囲気中で 300°C に加熱しながら 500 W の高圧水銀ランプで 30 分間紫外線を照射したところ、膜厚 90 nm の金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜の ESCA によ

る表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜をアルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザをエネルギー密度400mJ/cm²で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率70%の多結晶シリコンであった。

(実施例4)

シリルシクロペンタシラン2gをトルエン10gに溶かし塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は7mPa・sであった。この溶液をアルゴン雰囲気下で石英基板上にスピンコートし150℃で乾燥した後、水素3%含有アルゴン中で450℃で熱分解を行ったところ、膜厚65nmの金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜のESCAによる表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出した。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜をアルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザをエネルギー密度320mJ/cm²で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率80%の多結晶シリコンであった。

(実施例5)

ホウ素変性ケイ素化合物1-ボラヘキサシラプリズマン(前述の化合物11)3gをトルエン10gに溶解し塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は6mPa・sであった。この溶液をアルゴン雰囲気下で石英基板上にスピンコートし150℃で乾燥した後、水素3%含有アルゴン中で500℃で熱分解を行ったところ、膜厚65nmの金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜のESCAによる表面組成分析を行ったところケイ素原子とホウ素原子のみを検出し、その比は5:1であった。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。アモルファス状の変性シリコン膜を水素3%含有アルゴン中でさらに800℃まで加熱したところ、ラマンスペクトルで520cm⁻¹にシャープなピークが観察され解析した結果、結晶化率が50%の多結晶変性シリコン膜であった。

(実施例 6)

ホウ素変性ケイ素化合物 1-ボラシクロヘキサシラン (前述の化合物 7) 1 g とシクロヘキサシラン 10 g とをテトラヒドロナフタレン 30 g に溶かして塗布溶液を調製した。このものの粘度は $8.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。このものをアルゴン雰囲気中で、金を蒸着した石英基板上にディップコートし 200°C で乾燥したところ良好な膜が形成された。この基板を実施例 4 と同様に熱処理することによりシリコン膜に変換できた。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子とホウ素原子のみを検出し、その比は $60:1$ であった。このシリコン膜のラマンスペクトルによる結晶状態を測定したところ、 100% アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状変性シリコン膜をアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 $350 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率 80% の多結晶シリコンであった。

(実施例 7)

リン素変性ケイ素化合物 1-ホスホヘキサシラプリズマン 1 g とシクロペンタシラン 10 g をトルエン 25 g に溶解して塗布溶液を調製した。このものの粘度は $8.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。このものをアルゴン雰囲気中で金蒸着した石英基板上にスピンコートし 150°C で乾燥したところ良好な膜が形成された。この基板を実施例 4 と同様に熱処理することによりシリコン膜に変換できた。このシリコン膜の ESCA による表面組成分析を行ったところケイ素原子とリン原子のみを検出し、その比は $50:1$ であった。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、 100% アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状変性シリコン膜をアルゴン雰囲気中で波長 308 nm のエキシマレーザーをエネルギー密度 $350 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率 75% の多結晶シリコンであった。

(実施例 8)

リン素変性ケイ素化合物 1-ホスホシクロペンタシラン 1 g をトルエン 3 g、キシレン 3 g、テトラヒドロナフタレン 3 g の混合溶媒に溶かし塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は $11 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であった。この溶液をアルゴン雰囲気下

で石英基板上にスピコートし200℃で乾燥した後、水素3%含有アルゴン中で300℃に加熱しながら500Wの高圧水銀ランプで30分間紫外線を照射したところ、膜厚35nmの金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜のESCAによる表面組成分析を行ったところケイ素原子とリン原子のみを検出し他の原子は観察されなかった。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状変性シリコン膜をアルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザをエネルギー密度300mJ/cm²で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率75%の多結晶シリコンであった。

(実施例9)

ヘキサシラプリズマン(化合物1)2gをトルエン10gに溶かし塗布溶液を調製した。この溶液の粘度は10mPa・sであった。この溶液を3%水素含有アルゴン雰囲気下で石英基板上にスピコートし、基板温度は室温のまま500Wの高圧水銀ランプで紫外線を5分間照射した。その結果形成された膜はポリヒドロシランの膜であった。この膜を引き続き水素3%含有アルゴン中で500℃で加熱し熱分解を行ったところ、膜厚60nmの金属シリコン膜が得られた。このシリコン膜をESCAによる表面組成分析を行ったところケイ素原子のみを検出し他の原子は観察されなかった。さらにこのシリコン膜のラマンスペクトルにより結晶状態を測定したところ、100%アモルファス状態であった。さらにこのアモルファス状シリコン膜をアルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザをエネルギー密度300mJ/cm²で照射し、再度ラマンスペクトルを測定したところ、結晶化率85%の多結晶シリコンであった。

(実施例10)

実施例9と同じ工程でアモルファス状シリコン膜を形成した。その後このシリコン膜に、波長とエネルギー密度は実施例9と同じ条件のエキシマレーザを、大気中にて照射した後、ラマンスペクトルを測定した結果、結晶化率60%の多結晶シリコンであった。

以上詳述したように本発明によれば、従来のシリコン膜形成方法と異なる新しいコーティングプロセスでシリコン膜を形成するため、従来のCVDのような気

相からの堆積や真空でのイオン注入法でなく、液相の材料を塗布した後、熱および／または光のエネルギーにより電子材料としてのシリコン膜およびドーブシリコン膜へ変換する方法として優れたものである。

産業上の利用可能性

本発明では、従来のCVD法と異なりシリコン膜形成時に粉末の発生を防止でき、大掛かりな真空プロセスを用いないので、高価な装置を必要としないのみならず大面積の基板上にも容易に成膜でき、シリコン膜およびドーブされたp型ならびにn型シリコン膜を有するLSI、薄膜トランジスター、光電変換装置、及び感光体などの半導体デバイスを省エネルギープロセスで製造することが可能になる。

請 求 の 範 囲

- (1) 一般式 $S i_n X_m$ (ここで、 n は5以上の整数を表し m は n または $2n-2$ または $2n$ の整数を表し、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す)で表される環系を有するケイ素化合物を含む溶液を基板上に塗布することの特徴とするシリコン膜の形成方法。
- (2) 一般式 $S i_a X_b Y$ 。(ここで、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、 Y はホウ素原子またはリン原子を表し、 a は3以上の整数を表し、 b は a 以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、 c は1以上で a 以下の整数を表す)で表されるケイ素化合物を含む溶液を基板上に塗布することの特徴とするシリコン膜の形成方法。
- (3) 一般式 $S i_n X_m$ (ここで、 n は5以上の整数を表し m は n または $2n-2$ または $2n$ の整数を表し、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表す)で表される環系を有するケイ素化合物と、一般式 $S i_a X_b Y$ 。(ここで、 X は水素原子および／またはハロゲン原子を表し、 Y はホウ素原子またはリン原子を表し、 a は3以上の整数を表し、 b は a 以上で $2a+c+2$ 以下の整数を表し、 c は1以上で a 以下の整数を表す)で表されるケイ素化合物とを含む溶液を基板上に塗布することの特徴とするシリコン膜の形成方法。
- (4) 前記ケイ素化合物において、 n が5以上で20以下であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。
- (5) 前記ケイ素化合物において、 $a+c$ が5以上で20以下であることを特徴とする請求の範囲第3項記載のシリコン膜の形成方法。
- (6) 前記ケイ素化合物を含む溶液において、溶質濃度が1～80重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第5項のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。
- (7) 前記ケイ素化合物を含む溶液において、粘度が1～100 mPa・sであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第6項のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。
- (8) 前記ケイ素化合物が、0.001～200 mmHg (室温)の蒸気圧を持

つ少なくとも一つの溶媒に溶解していることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第7項のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。

(9) 前記溶媒が炭化水素系溶媒であることを特徴とする請求の範囲第8項記載のシリコン膜の形成方法。

(10) 前記ケイ素化合物を含む溶液を塗布し、溶媒を除去する乾燥工程と該塗布膜内で熱分解および／または光分解する工程を経ることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第9項のいずれかに記載のシリコン膜の形成方法。

(11) 前記光分解は波長が170nm以上380nm以下の光によるものであることを特徴とする請求の範囲第10項記載のシリコン膜の形成方法。

(12) 更にレーザー照射処理によりアモルファスから多結晶状シリコンへの変換を行なう工程を含むことを特徴とする請求の範囲第10項又は第11項に記載のシリコン膜の形成方法。

(13) 前記レーザー照射処理は、酸素を含まない雰囲気下で行うことを特徴とする請求の範囲第12項に記載のシリコン膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/01988

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01L 21/208, C01B33/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01L 21/208, 21/205, 21/20,Int.Cl.⁷ C01B 33/02, 33/03, 33/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
EX	JP, 2000-31066, A (Sharp Corporation), 28 January, 2000 (28.01.00), Full text (Family: none)	1,4,8-10
EX	JP, 2000-12465, A (Sharp Corporation), 14 January, 2000 (14.01.00), Full text (Family: none)	1,4,8-10
EX	JP, 2000-7317, A (Sharp Corporation), 11 January, 2000 (11.01.00), Full text (Family: none)	1,4,8-10
A	JP, 6-191821, A (SHOWA DENKO K.K.), 12 July, 1994 (12.07.94), Full text (Family: none)	1-13
A	JP, 10-321536, A (Sharp Corporation), 04 December, 1998 (04.12.98), Full text (Family: none)	1-13
A	JP, 5-144741, A (SHOWA DENKO K.K.), 11 June, 1993 (11.06.93), Full text (Family: none)	10-13
A	JP, 8-8179, A (Sharp Corporation), 12 January, 1996 (12.01.96), Full text (Family: none)	12,13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 June, 2000 (20.06.00)Date of mailing of the international search report
04 July, 2000 (04.07.00)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO0/01988

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L 21/208, C01B33/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ H01L 21/208, 21/205, 21/20.Int. Cl¹ C01B 33/02, 33/03, 33/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
EX	JP, 2000-31066, A (シャープ株式会社) 28.1月.2000(28.01.00), 全文, (ファミリーなし)	1, 4, 8-10
EX	JP, 2000-12465, A (シャープ株式会社) 14.1月.2000(14.01.00), 全文, (ファミリーなし)	1, 4, 8-10
EX	JP, 2000-7317, A (シャープ株式会社) 11.1月.2000(11.01.00), 全文, (ファミリーなし)	1, 4, 8-10
A	JP, 6-191821, A (昭和電工株式会社) 12.7月.1994(12.07.94), 全文, (ファミリーなし)	1-13
A	JP, 10-321536, A (シャープ株式会社) 4.12月.1998(04.12.98), 全文, (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.00

国際調査報告の発送日

04.07.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

酒井 英夫

印

4R 9631

電話番号

03-3581-1101 内線 3469

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 5-144741, A (昭和電工株式会社) 11. 6月. 1993 (11. 06. 93), 全文, (ファミリーなし)	10-13
A	JP, 8-8179, A (シャープ株式会社) 12. 1月. 1996 (12. 01. 96), 全文, (ファミリーなし)	12, 13